

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-262981

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 79/00 | L Q Z | 9285-4 J | | |
| C 0 8 K 3/24 | | 7242-4 J | | |
| 5/42 | | 7242-4 J | | |
| C 0 8 L 25/18 | L E K | 9166-4 J | | |
| H 0 1 B 1/12 | G | 7244-5 G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平4-91562 | (71) 出願人 | 000228349 日本カーリット株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)3月18日 | (72) 発明者 | 綿貫 俊朗 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 岩田 えみ子 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 山本 秀雄 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社中央研究所内 |

(54) 【発明の名称】 水分散性ポリアニリン組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 加工性及び経時安定性の優れた水分散性の良好なポリアニリン組成物を得る。

【構成】 ドーバントとして低分子プロトン酸を含むポリアニリンと、水分散剤として分子量が5万以上のポリスチレンスルホン酸塩からなることを特徴とする水分散性ポリアニリン組成物及びアニリン塩とポリスチレンスルホン酸塩を含む水溶液中に、pHを2ないし5の範囲に保ちながら酸化剤を加えて酸化重合させる前記組成物の製造方法。

【効果】 簡単な方法で水分散性ポリアニリン組成物を得ることができ、得られた組成物は、粒子径が小さく、その水分散液は、分散性、経時安定性に優れ、成形、加工性に優れている。また絶縁性の基材を塗布や浸漬等の簡単な方法により導電化することができる。さらに、ポリスチレンスルホン酸等をドーバントとして用いた場合より、水分散液のpHが中性に近いため、金属等の腐食の恐れがない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドーバントとして低分子プロトン酸を含むポリアニリンと、水分散剤として分子量が5万以上のポリスチレンスルホン酸塩からなることを特徴とする水分散性ポリアニリン組成物。

【請求項2】 アニリン塩と分子量が5万以上のポリスチレンスルホン酸塩を含む水溶液中に、pHを2ないし5の範囲に保ちながら酸化剤を加えて酸化重合させる請求項1記載の組成物の製造方法。

【請求項3】 ポリスチレンスルホン酸塩がアンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩またはアルカリ金属塩である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 ポリスチレンスルホン酸塩がアンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩またはアルカリ金属塩である請求項2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水分散性ポリアニリン組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン及びポリアニリン等の導電性高分子は、新しい導電性材料として、コンデンサの固体電解質、電池の電極、帯電防止材料、各種センサー及び表示素子等の分野への応用が広く検討されている。しかしながら、これらの導電性高分子は、一般に溶媒に不溶であり、また融解せず、成形、加工が困難である等の問題点があった。

【0003】 これらの問題点を改善した溶媒可溶性のポリアニリンについての報告がある。例えば、ポリスチレンスルホン酸等の有機スルホン酸の存在下でアニリンを化学酸化重合させて有機溶媒に可溶性のポリアニリン【スーツェン リら (Suzhen Li et) 著「シンセティック・メタルズ (Synthetic Metals)」第20巻、(1987) 第141頁】を得ている。また、酸解離定数が3.0以下のポリスチレンスルホン酸等の水溶性有機高分子プロトン酸の存在下でアニリンを化学酸化重合させたポリアニリン等の水溶性導電性有機重合体及びその製造方法 (特開平1-254764号) が開示されている。両者とも、ドーバントとしてポリスチレンスルホン酸等のプロトン酸を用いており、ドーピングに関与しない遊離のスルホン酸基等でポリアニリン等を可溶化したものである。

【0004】 ポリスチレンスルホン酸等をドーバントに用いた場合は、成形、加工性は改善されるが導電性が乏しく、またドーピングに関与しない遊離のスルホン酸基により、水溶液は強酸性 (1wt%溶液でpH2以下) となり、帯電防止材料等に用いた場合、接触金属等の腐食の問題がある。

【0005】 また、非イオン性高分子、両性高分子及び

界面活性剤等の存在下で、アニリン系化合物を酸化重合させるポリアニリン系水分散液の製造方法及びそれを用いた導電性高分子材料 (特開平2-240139) が開示されている。しかしながら、本発明者等の追試によると、ポリアニリン系水分散液は得られるが、粒子径が大きく、分散状態が不安定であった。また、水分散液から再沈操作でポリアニリン系化合物を分離すると、再度水分散液を作ることが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、かかる問題点を解決した水分散性ポリアニリン組成物及びその製造方法を提供することである。すなわち、ポリアニリン組成物の水分散性を良好にして、成形、加工性を向上させ、また水分散液のpHをより中性に近づけ、金属等の腐食の恐れをなくし、導電性及び経時安定性の優れた水分散性ポリアニリン組成物及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、種々検討した結果、上記の問題点を解決した水分散性ポリアニリン組成物及びその製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 本発明は、ドーバントとして低分子プロトン酸を含むポリアニリンと、水分散剤として分子量が5万以上のポリスチレンスルホン酸塩からなることを特徴とする水分散性ポリアニリン組成物を提供し、また、アニリン塩と分子量が5万以上のポリスチレンスルホン酸塩を含む水溶液中に、pHを2ないし5の範囲に保ちながら酸化剤を加えて酸化重合させる水分散性ポリアニリン組成物の製造方法を提供するものである。

【0009】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いるドーバントの低分子プロトン酸としては、例えば塩酸、硫酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸またはヘキサフルオロリン酸等の鉱酸、あるいはベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の単分子有機スルホン酸があげられ、これらは、アニリン塩に含まれる酸または酸化剤の分解により生成する酸として供給される。

【0010】 本発明で用いるポリスチレンスルホン酸塩の分子量は5万以上である。分子量が5万未満の場合、ポリアニリンを水に分散させることが困難である。ポリスチレンスルホン酸塩の塩としては、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩またはアルカリ金属塩があげられ、例えばポリスチレンスルホン酸アンモニウム、ポリスチレンスルホン酸モノメチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸ジメチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸トリメチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸エチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸ジエチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸テトラエチルアンモ

ニウム、ポリスチレンスルホン酸プロピルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸ジプロピルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸トリプロピルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸ブチルアンモニウム、ポリスチレンスルホン酸ペンチルアンモニウムまたはポリスチレンスルホン酸ヘキシルアンモニウム等のポリスチレンスルホン酸のアンモニウム塩あるいはアルキルアンモニウム塩、あるいはポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸カリウムまたはポリスチレンスルホン酸リチウム等のポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩があげられるが、もちろん、これらの例に限定されるものではない。

【0011】ポリスチレンスルホン酸塩の使用量は、分子量によっても異なるが、通常 $A(\text{mol/mol}) = (\text{ポリスチレンスルホン酸塩のモノマー単位}) / (\text{アニリン})$ とした場合、 A が0.5~10、好ましくは1~5である。 A が0.5未満では水分散性ポリアニリン組成物を得ることが困難で、また A が10より上では導電性が低くなる。

【0012】本発明の水分散性ポリアニリン組成物は、上記の低分子プロトン酸をドーパントとして含むポリアニリンと上記のポリスチレンスルホン酸塩からなり、アニリン塩と分子量が5万以上のポリスチレンスルホン酸塩を含む水溶液中に、pHを2ないし5の範囲に保ちながら酸化剤を加えて酸化重合させて得る。

【0013】本発明で用いるアニリン塩としては、アニリンの塩酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩またはヘキサフルオロホウ酸塩等の鉱酸塩、あるいはベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の単分子有機スルホン酸塩があげられる。これらは、アニリンの塩をそのまま用いるか、あるいはアニリンに鉱酸または単分子有機スルホン酸を当量加え反応容器中で合成する。

【0014】本発明において、アニリン塩とポリスチレンスルホン酸塩の水溶液の初期pHは2ないし5となる。酸化重合は、初期pH範囲内に保ちながら酸化剤を加えることによって行う。反応中、初期pH範囲内に保つように、必要に応じて塩基を添加する。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化リチウム等のアルカリ、あるいはアンモニア、メチルアミン、エチルアミンまたはトリエチルアミン等のアミンがあげられる。

【0015】本発明で用いる酸化剤としては、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、五フッ化ヒ素もしくは塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物、過酸化水素、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、過硫酸、過硫酸アンモニウムもしくは過硫酸カリウム等の過硫酸またはその塩、過ヨウ素酸、過塩素酸カリウムもしくは過塩素酸アンモニウム等の過ハロゲン酸またはその塩、過マンガン酸カリウム、重クロム酸アンモニウム等の遷移金属化合物、あるいは酸素、オゾン等があげられ、これらは単独または混合し

て用いられる。酸化剤の使用量は、その種類によっても異なるが、通常アニリン塩1molに対して0.1~10mol、好ましくは0.3~5molである。

【0016】酸化重合時の反応温度は、特に制限されないが、水分散性ポリアニリン組成物の電導度をより高くするためには、-5℃~室温が好ましい。また、反応時間は、0.2~100時間、好ましくは1~10時間である。

【0017】本発明では、通常溶媒として水を用いるため、反応終了液は水分散状態となっており、水分散性ポリアニリン組成物を単離または精製するには、以下に示す方法のいずれかで行う。(1)水分散液を水混和性有機溶媒中に入れ、沈澱、ろ別する。または、さらに得られた沈澱を水に再分散させ、同様の操作を行う。(2)透析を行う。(3)限外ろ過を行う。

【0018】本発明の水分散性ポリアニリン組成物は、例えば汎用のウレタン樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂またはポリスチレン樹脂等のエマルジョンあるいは水溶液等と混合し、絶縁性基材に塗布することにより、表面を導電化でき、さらに、塗膜の厚さによっては透明性も保持できる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。各実施例中において、ポリスチレンスルホン酸塩のmol数は、モノマー単位である。電導度は、油圧成型機で圧力2200kg/cm²をかけ、水分散性ポリアニリン組成物からベレット(直径13mm×厚さ1~2mm)を作成し、銀ペーストで導線を接着し、空気中で2端子法により測定した。また、組成物の粒子径は、(株)日科機製コールターサブミクロン粒子アナライザーN4型で測定した。

【0020】実施例1

硫酸0.49g(5mmol)と水25.9gを混和した水溶液にアニリン0.93g(10mmol)を加え、さらに分子量が12万のポリスチレンスルホン酸アンモニウムの30wt%水溶液20.1g(30mmol)を加えた。水溶液のpHは4.0であった。0℃に冷却した後、過硫酸アンモニウム1.14g(5mmol)を水10gに溶解した水溶液を30分間で滴下し、さらに2時間かく拌した。反応中、過アンモニア水を滴下し、pHを2ないし5の範囲に保った。反応終了後、アセトニトリル300ml中に入れ、析出沈澱をイソプロピルアルコールで洗浄し、ろ別、乾燥し、水分散性ポリアニリン組成物5.8gを得た。

【0021】組成物の電導度は $6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ で、平均粒子径は70nmであった。組成物の1wt%水分散液のpHは3.1であり、またNo.5Bのろ紙(孔径約4μm)、孔径0.45μmのメンブレンフィルターでろ過したところ、フィルター上には何も残らなかった。水分散液をアンモニア水でアルカリ性にして脱ドーブし、イオンクロマトグラフィー(横川電機(株)製イオンクロマトアナライザーIC-200)で分析したところ、ドーパントとしてHSO₄⁻を含んでいることを示すHSO₄⁻が検出され

た。

【0022】水分散液は、室温で6ヶ月放置した後も粒子の沈降現象等はみられず安定していた。

【0023】水分散液97gに水溶性ポリウレタン樹脂（三井東圧化学（株）製オレスターUD-100N、濃度30wt%）3gを加え、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に#12のパーコーターで塗布し、120℃で加熱、乾燥し、緑色の透明な塗膜を得た。塗膜の表面抵抗は $1 \times 10^7 \Omega / \square$ であった。

【0024】実施例2

硫酸0.49g（5mmol）と水12.2gを混和した水溶液にアニリン0.93g（10mmol）を加え、さらに分子量が7万のポリスチレンスルホン酸リチウムの17wt%水溶液33.5g（30mmol）を加え、0℃に冷却した。水溶液のpHは4.9であった。0℃で過硫酸アンモニウム1.14g（5mmol）を水10gで溶解した水溶液を30分間で滴下し、さらに2.5時間かく拌した。反応中、水酸化リチウム10wt%水溶液を滴下しpHを2ないし5に保った。反応終了後、アセトニトリル150ml中に入れ、デカンテーションを行った。イソプロピルアルコール100mlを加え、析出沈澱をろ別、乾燥し、水分散性ポリアニリン組成物5.5gを得た。

【0025】組成物の電導度は $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ で、平均粒子径は80nmであった。組成物の1wt%水分散液のpHは3.2であり、室温で6ヶ月放置した後も粒子の沈降現象等はみられず安定していた。

【0026】実施例3

実施例1において、過硫酸アンモニウム2.28g（10mmol）を用いた以外はすべて実施例1と同様にして、水分散性ポリアニリン組成物7.0gを得た。組成物の電導度は $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ で、水分散性は良好であった。

【0027】実施例4

実施例1において、分子量が12万のポリスチレンスルホン酸アンモニウムの30wt%水溶液6.7g（10mmol）を用いた以外はすべて実施例1と同様にして、水分散性ポリアニリン組成物2.9gを得た。組成物の電導度は $8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ で、水分散性は良好であった。

【0028】実施例5

分子量が7万のポリスチレンスルホン酸の20wt%水溶液27.6g（30mmol）にトリエチルアミン3.03g（30mmol）を加え、ポリスチレンスルホン酸トリエチルアンモニウム水溶液を調製した。一方、硫酸0.49g（5mmol）と水111gを混和した水溶液にアニリン0.93g（10mmol）を加えた液を調製した。この調製液に先に調製したポリスチレンスルホン酸トリエチルアンモニウム水溶液を加え、0℃に冷却した。水溶液のpHは4.5であった。0℃で過硫酸アンモニウム1.14g（5mmol）を水10gに溶解した水溶液を30分間で滴下し、さらに3時間かく拌した。反応中、トリエチルアミンを滴下しpHを2ないし5に保った。反応終了後、アセトニトリル300ml中に入

れ、析出沈澱をろ別、乾燥し、水分散性ポリアニリン組成物1.8gを得た。組成物の電導度は $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ で、平均粒子径は60nmであった。組成物の1wt%水分散液はpH3.1で、水分散性は良好であった。

【0029】比較例1

分子量が7万のポリスチレンスルホン酸20wt%水溶液27.6g（30mmol）と水159gを混和した水溶液にアニリン0.485g（5.22mmol）を加えた。水溶液のpHは1.1であった。5℃に冷却した後、重クロム酸アンモニウム0.429g（1.70mmol）を水26gに溶解した水溶液を約30分間で滴下し、さらに1時間かく拌した。反応終了時のpHは1.2であった。反応終了後、アセトニトリル550g中に入れ、析出沈澱をろ別し、アセトニトリル及びイソプロピルアルコールで洗浄した後、乾燥し、ポリアニリン組成物5.4gを得た。

【0030】組成物の電導度は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。組成物の1wt%水分散液は、NO.5Bのろ紙は通過したが、孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで目詰まりした。また、水分散液のpHは1.6で、酸濃度は実施例1の32倍であった。

【0031】水分散液をアンモニアでアルカリ性にし、イオンクロマトグラフィーで分析したところ、無機アニオンは検出されなかった。本例は、低分子プロトン酸の供給源がない（酸化剤の分解組成物にアニオン種がない）ため、ドーパントはポリスチレンスルホン酸だけである。

【0032】比較例2

実施例1において、分子量が12万のポリスチレンスルホン酸アンモニウムの代りに分子量が1万のポリスチレンスルホン酸アンモニウムを用いた以外はすべて実施例1と同様にして、ポリアニリン組成物を得た。組成物の1wt%水分散液は分散性不良で、NO.5Bのろ紙を通過できなかった。

【0033】比較例3

アニリン10g（0.108mol）、濃塩酸15g（0.148mol）、ポリビニルアルコール（電気化学工業（株）製デンカパールB-17、けん化度87~89）5g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.01gに水100mlを加えた後、塩化第二鉄・六水塩29g（0.107mol）を水30mlに溶解した水溶液を室温で30分間で滴下し、さらに2時間かく拌した後、直ちにNO.5Bのろ紙を用いてろ過したが目詰まりした。30分後、ろ紙上で沈降したポリアニリン組成物をアセトン450ml中に入れ、デカンテーションした後、アセトン200mlで2回洗浄し、ろ別、真空乾燥した。得られた組成物1gに水99gを加え、1日かく拌したが、全く水に分散しなかった。

【0034】

【発明の効果】本発明では、アニリン塩と分子量が5万以上のポリスチレンスルホン酸塩を含む水溶液中に、pHを2ないし5の範囲に保ちながら酸化剤を加えて酸化

重合させるという簡単な方法で水分散性のポリアニリン組成物を得ることができる。本発明のポリアニリン組成物は粒子径が小さく、その水分散液は、分散性、経時安定性に優れ、成形、加工性に優れている。また絶縁性の

基材を塗布や浸漬等の簡単な方法により導電化することができる。さらにポリスチレンスルホン酸等をドーパントとして用いた場合より、水分散液のpHが中性に近いため、金属等の腐食の恐れがない。

フロントページの続き

| | | | | |
|----------------------------|------|----------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 1 B 1/12 | | 7244-5G | | |
| /(C 0 8 L 79/00 | | | | |
| 25:00) | | 9166-4 J | | |

[JP,05-262981,A]

Machine translation from JPO web site on 8-Apr-02

<http://www6.ipdl.jpo.go.jp/Tokujitu/PAJdetail.ipdl?N0000=60&N0120=01&N2001=2&N3001=H05-262981> (8-Apr-02)

NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL
FIELD

PRIOR ART TECHNICAL PROBLEM MEANS EFFECT OF THE INVENTION
EXAMPLE

[Translation done.]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The water dispersibility poly aniline constituent characterized by molecular weight serving as the poly-aniline which contains a low-molecular proton acid as a dopant from 50,000 or more polystyrene sulfonate salts as moisture powder.

[Claim 2] The manufacture technique of a constituent according to claim 1 of adding and carrying out the oxidation polymerization of the oxidizer into the aqueous solution in which an aniline salt and molecular weight contain 50,000 or more polystyrene sulfonate salts while maintaining pH at the domain of 2 or 5.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 whose polystyrene sulfonate salt is an ammonium salt, alkyl ammonium salt, or an alkali-metal salt.

[Claim 4] The manufacture technique according to claim 2 that a polystyrene sulfonate salt is an ammonium salt, alkyl ammonium salt, or an alkali-metal salt.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the water dispersibility poly aniline constituent which solved such a trouble, and its manufacture technique. That is, it is offering the water dispersibility poly aniline constituent which water dispersibility of a poly-aniline constituent was made good, and molding and workability were raised, and brought pH of water variance liquid close to neutrality more, abolished fear of cauterization, such as a metal, and was excellent in conductivity and the stability with the passage of time, and its manufacture technique.

[Translation done.]

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] this invention relates to a water dispersibility poly aniline constituent and its manufacture technique.

[0002]

[Translation done.]

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] In recent years, the application to fields, such as a solid electrolyte of a capacitor, an electrode of a cell, an antistatic material, various sensors, and a display device, is widely considered as a conductive material with new conductive polymers, such as a polyacetylene, polypyrrole, a poly-thiophene, and a poly-aniline. However, generally these conductive polymers are insoluble to the solvent, were not dissolved, but had the trouble of the grade with difficult molding and manipulation.

[0003] There is a report about the poly-aniline of the solvent fusibility which has improved these troubles. for example, the chemistry oxidation polymerization of the aniline is carried out under presence of organic sulfonic acids, such as polystyrene sulfonate, -- making -- an organic solvent -- poly-aniline [of a fusibility -- sault ***** ** work (SuzhenLi et) "synthesizer ***** metals (Synthetic Metals)" -- the 20th volume and 141st (1987) page] have been obtained Moreover, a water-soluble conductivity organic polymer and its manufacture technique (JP,1-254764,A), such as a poly-aniline to which the acid dissociation constant carried out the chemistry oxidation

polymerization of the aniline under 3.0 or less presence of water-soluble organic macromolecule proton acids, such as polystyrene sulfonate, are indicated. Both use proton acids, such as polystyrene sulfonate, as a dopant, and a poly-aniline etc. is solubilized by the sulfonic group of disengagement which does not participate in doping. [0004] When polystyrene sulfonate etc. is used for a dopant, although molding and workability are improved, they are deficient in conductivity, and by the sulfonic group of the disengagement which does not participate in doping, the aqueous solution has the problem of cauterization, such as a contact metal, when it becomes strong acid nature (it is pH two or less with a 1wt% solution) and it uses for an antistatic material etc. [0005] Moreover, the conductive polymer (JP,2-240139,A) using the manufacture technique of poly-aniline system water variance liquid and it to which the oxidation polymerization of the aniline system compound is carried out is indicated under presence of a non-ionicity macromolecule, an amphoteric macromolecule, a surfactant, etc. However, according to this invention person's etc. supplementary examination, although poly-aniline system water variance liquid was obtained, the particle diameter was large and the distributed status was unstable. Moreover, when the poly-aniline system compound was separated from water variance liquid by reprecipitation operation, it was difficult to make water variance liquid again. [0006]

[Translation done.]

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the water dispersibility poly aniline constituent which solved such a trouble, and its manufacture technique. That is, it is offering the water dispersibility poly aniline constituent which water dispersibility of a poly-aniline constituent was made good, and molding and workability were raised, and brought pH of water variance liquid close to neutrality more, abolished fear of cauterization, such as a metal, and was excellent in conductivity and the stability with the passage of time, and its manufacture technique. [0007]

[Translation done.]

MEANS

[Means for Solving the Problem] As a result of examining many things, this invention person etc. finds out the water dispersibility poly aniline constituent which solved the above-mentioned trouble, and its manufacture technique, and came to complete this invention.

[0008] this invention offers the manufacture technique of a water dispersibility poly aniline constituent of adding and carrying out the oxidation polymerization of the oxidizer into the aqueous solution in which is provided with the poly-aniline which contains a low-molecular proton acid as a dopant, and the water dispersibility poly aniline constituent with which molecular weight is characterized by consisting of 50,000 or more polystyrene sulfonate salts as moisture powder, and an aniline salt and molecular weight contain 50,000 or more polystyrene sulfonate salts while maintaining pH at the domain of 2 or 5.

[0009] Hereafter, this invention is explained in detail. As a low-molecular proton acid of the dopant used by this invention, single molecule organic sulfonic acids, such as mineral acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, perchloric acid, a tetrapod fluoroboric acid, or a hexafluoro phosphoric acid, or a benzenesulfonic acid, and p-toluenesulfonic acid, are raised, for example, and these are supplied as an acid generated by decomposition of the acid or oxidizer contained in an aniline salt.

[0010] The molecular weight of the polystyrene sulfonate salt used by this invention is 50,000 or more. When molecular weight is less than 50,000, it is difficult to make water distribute a poly-aniline. As a salt of a polystyrene sulfonate salt, an ammonium salt, alkyl ammonium salt, or an alkali-metal salt is raised. For example, polystyrene sulfonate ammonium, polystyrene sulfonate monomethyl ammonium, Polystyrene sulfonate dimethylammonium, polystyrene sulfonate trimethylammonium, Polystyrene sulfonate tetramethyl *****, polystyrene sulfonate ethylammonium, Polystyrene sulfonate diethyl ammonium, polystyrene sulfonate triethyl ammonium, A polystyrene sulfonate tetraethylammonium, polystyrene sulfonate propyl ammonium, Polystyrene sulfonate dipropyl ammonium, polystyrene sulfonate ***** pill ammonium, The ammonium salt or alkyl ammonium salt of polystyrene sulfonate, such as polystyrene sulfonate butyl ammonium, polystyrene sulfonate pentyl ammonium, or polystyrene sulfonate hexyl ammonium, Or although the alkali-metal salt of polystyrene sulfonate, such as sodium polystyrene sulfonate, a polystyrene sulfonate potassium, or a polystyrene sulfonate lithium, is raised, of course, it is not limited to these examples.

[0011] the case where it usually considers as $A(\text{mol/mol}) = (\text{monomer unit of polystyrene sulfonate salt})/(\text{aniline})$ although the amount of the polystyrene sulfonate salt used changed also with molecular weight -- $A \sim 0.5-10$ -- it is 1-5 preferably It is difficult for A to obtain a water dispersibility poly aniline constituent less than by 0.5, and conductivity becomes $[A]$ low above 10.

[0012] The water dispersibility poly aniline constituent of this invention consists of a poly-aniline which contains the above-mentioned low-molecular proton acid as a dopant, and the above-mentioned polystyrene sulfonate salt, maintaining pH at the domain of 2 or 5 into the aqueous solution in which an aniline salt and molecular weight contain 50,000 or more polystyrene sulfonate salts, adds and carries out the oxidation polymerization of the oxidizer, and is obtained.

[0013] As an aniline salt used by this invention, single molecule organic sulfonates, such as mineral-acid salts, such as a hydrochloride of an aniline, a sulfate, a perchlorate, a tetrapod fluoroborate, or a hexa fluoroborate, or a benzenesulfonic-acid salt, and a p-toluenesulfonic-acid salt, are raised. These compound a mineral acid or a single molecule organic sulfonic acid in an equivalent **** reaction container to an aniline, using the salt of an aniline as it is.

[0014] In this invention, initial pH of the aqueous solution of an aniline salt and a polystyrene sulfonate salt is set to 2 or 5. An oxidation polymerization is performed by adding an oxidizer, maintaining at initial pH within the limits. A base is added if needed so that it may maintain at initial pH within the limits in a reaction. As a base, amines, such as alkali, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, or a lithium hydroxide, or ammonia, a monomethylamine, an ethylamine, or a triethylamine, are raised.

[0015] as an oxidizer used by this invention, transition-metals compounds, such as fault halogen acid, such as persulfuric acids, such as peroxides, such as metal halogenides, such as a ferric chloride, a boron trifluoride, a 5 fluoride arsenic, or an aluminum chloride, a hydrogen peroxide, and a benzoyl peroxide, a persulfuric acid, an ammonium persulfate, or potassium persulfate, or a salt of those, a fault iodine acid, a potassium perchlorate, or an ammonium perchlorate, or a salt of those, potassium permanganate, and an ammonium dichromate, or oxygen, ozone, etc. are raised, and these are independent. Although the amount of the oxidizer used changes also with the modalities, it is usually 0.3-5 mols preferably 0.1-10 mols to one mol of aniline salts.

[0016] Although it is not restricted, especially the reaction temperature at the time of an oxidation polymerization has -5 degrees C - a desirable room temperature, in order to make higher the electric conductivity of a water dispersibility poly aniline constituent. Moreover, reaction time is 1 - 10 hours preferably for 0.2 to 100 hours.

[0017] By this invention, in order to usually use water as a solvent, reaction end liquid is performed with either of the technique shown below, in order to be in the moisture powder status and to isolate or refine a water dispersibility poly aniline constituent. (1) Put in water variance liquid into a water miscibility organic solvent, and carry out it a sedimentation and ** exception. Or water is made to re-distribute the sedimentation obtained further, and same operation is performed. (2) Dialyze. (3) Perform a ultrafiltration.

[0018] It mixes with emulsions, such as a general-purpose urethane resin, melamine resin, vinyl chloride resin, acrylic resin, or polystyrene resin, or the aqueous solution, for example, and by applying to an insulating base material, the water dispersibility poly aniline constituent of this invention can carry out [****]-izing of the front face, and can also hold transparency with some thickness of a paint film further.

[0019]

[Translation done.]

EXAMPLE

[Example] Hereafter, an example explains this invention. the inside of each example -- setting -- mol of a polystyrene sulfonate salt -- a number is a monomer unit The electric conductivity applied 2 the pressure of 2200kg/cm by the oil pressure briquetting machine, created the pellet (1-2mm in diameter [of 13mm] x thickness) from the water dispersibility poly aniline constituent, pasted up lead wire with a silver paste, and measured it by 2 terminal method in air. Moreover, the particle diameter of a constituent

was measured with the coal tar submicron grain analyzer N4 type made from Department Machine of a Day.

[0020] Aniline 0.93g (10mmol) was added to the aqueous solution which carried out the mixing of 0.49g (5mmol) of example 1 sulfuric acids, and the 25.9g of the water, and molecular weight added 20.1g (30mmol) of the 30wt% aqueous solutions of the polystyrene sulfonate ammonium of 120,000 further. pH of the aqueous solution was 4.0. the aqueous solution which melted 1.14g (5mmol) of ammonium persulfates in 10g of water after cooling at 0 degree C -- for 30 minutes -- being dropped -- further -- it writes for 2 hours -- it **ed Dark aqueous ammonia was dropped among the reaction and pH was maintained at the domain of 2 or 5. after [a reaction end] and acetonitrile 300ml -- it put into inside and precipitation sedimentation was washed by isopropyl alcohol, the ** exception, it dried and 5.8g of water dispersibility poly aniline constituents was obtained [0021] The electric conductivity of a constituent was 6×10^{-3} S/cm, and the mean particle diameter was 70nm. pH of 1wt% water variance liquid of a constituent was 3.1, and when filtered by the filter paper (about 4 micrometers of apertures) of No.5B, and the membrane filter of 0.45 micrometers of apertures, it did not remain at all on the VCF. When water variance liquid was made alkaline, carried out the ** dope with aqueous ammonia and was analyzed by the ion chromatography (ion chromatography analyzer IC[by Yokogawa Electric Corp.]- 200), HSO₄⁻ which shows that HSO₄⁻ is included as a dopant was detected.

[0022] After leaving water variance liquid for six months at a room temperature, the sedimentation phenomenon of grain etc. is not seen but was stable.

[0023] 3g (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make I star UD- 100 N, concentration 30wt%) of water-soluble polyurethane resins was added to 97g of water variance liquid, and it applied by the bar coating machine of #12 on the polyethylene-terephthalate film, and heated and dried at 120 degrees C, and the transparent green paint film was obtained. The surface electrical resistance of a paint film was 1×10^7 ohm/**.

[0024] Aniline 0.93g (10mmol) was added to the aqueous solution which carried out the mixing of 0.49g (5mmol) of example disulfuric acid, and the 12.2g of the water, and further, molecular weight added 33.5g (30mmol) of the 17wt% aqueous solutions of the polystyrene sulfonate lithium of 70,000, and cooled at 0 degree C. pH of the aqueous solution was 4.9. the aqueous solution which melted 1.14g (5mmol) of ammonium persulfates by 10g of water at 0 degree C -- for 30 minutes -- being dropped -- further -- it writes for 2.5 hours -- it **ed Among the reaction, the lithium-hydroxide 10wt% aqueous solution was dropped, and pH was kept at 2 or 5. after [a reaction end] and acetonitrile 150ml -- it put into inside and the decantation was performed Isopropyl alcohol 100ml was added, precipitation sedimentation was dried the ** exception, and 5.5g of water dispersibility poly aniline constituents was obtained.

[0025] The electric conductivity of a constituent was 5×10^{-3} S/cm, and the mean particle diameter was 80nm. pH of 1wt% water variance liquid of a constituent was 3.2, and after leaving it for six months at a room temperature, the sedimentation phenomenon of grain etc. is not seen but was stable.

[0026] In example 3 example 1, 7.0g of water dispersibility poly aniline constituents was obtained like the example 1 except [all] having used 2.28g (10mmol) of ammonium persulfates. The electric conductivity of a constituent was 5×10^{-3} S/cm, and water dispersibility was good.

[0027] In example 4 example 1, except that [all] molecular weight used 6.7g (10mmol) of the 30wt% aqueous solutions of the polystyrene sulfonate ammonium of 120,000, 2.9g of water dispersibility poly aniline constituents was obtained like the example 1. The electric conductivity of a constituent was 8×10 to 2 S/cm, and water dispersibility was good.

[0028] Example 5 molecular weight added triethylamine 3.03g (30mmol) to 27.6g (30mmol) of the 20wt% aqueous solutions of the polystyrene sulfonate of 70,000, and prepared the polystyrene sulfonate triethyl ammonium aqueous solution. The liquid which, on the other hand, added aniline 0.93g (10mmol) to the aqueous solution which carried out the mixing of 0.49g (5mmol) of sulfuric acids and the 111g of the water was prepared. The polystyrene sulfonate triethyl ammonium aqueous solution prepared previously was added to this manufacture liquid, and it cooled at 0 degree C. pH of the aqueous solution was 4.5. the aqueous solution which melted 1.14g (5mmol) of ammonium persulfates in 10g of water at 0 degree C -- for 30 minutes -- being dropped -- further -- it writes for 3 hours -- it **ed Among the reaction, the triethylamine was dropped and pH was kept at 2 or 5. after [a reaction end] and acetonitrile 300ml -- it put into inside, precipitation sedimentation was dried the ** exception, and 1.8g of water dispersibility poly aniline constituents was obtained The electric conductivity of a constituent was 1×10 to 2 S/cm, and the mean particle diameter was 60nm. The 1wt% water variance liquid of a constituent was pH 3.1, and water dispersibility was good.

[0029] Example of comparison 1 molecular weight added aniline 0.485g (5.22mmol) to the aqueous solution which carried out the mixing of the 159g of 27.6g (30mmol) of the polystyrene sulfonate 20wt% aqueous solutions and water of 70,000. pH of the aqueous solution was 1.1. the aqueous solution which melted 0.429g (1.70mmol) of ammonium dichromates in 26g of water after cooling at 5 degrees C -- for about 30 minutes -- being dropped -- further -- it writes for 1 hour -- it **ed pH at the time of a reaction end was 1.2. After having put in after a reaction end and into acetonitrile 550g, having carried out precipitation sedimentation the ** exception and washing by the acetonitrile and isopropyl alcohol, it dried and 5.4g of poly-aniline constituents was obtained.

[0030] The electric conductivity of a constituent was 1×10 to 3 S/cm. Although the 1wt% water variance liquid of a constituent passed the filter paper of NO.5B, the blinding of it was carried out by the membrane filter of 0.45 micrometers of apertures. Moreover, pH of water variance liquid was 1.6 and acid concentration was 32 times the example 1.

[0031] The inorganic anion was not detected, when water variance liquid was made alkaline with ammonia and analyzed by the ion chromatography. Since this example does not have the source of supply of a low-molecular proton acid (there is no anion kind in the decomposition constituent of an oxidizer), a dopant is only polystyrene sulfonate.

[0032] In example of comparison 2 example 1, instead of the polystyrene sulfonate ammonium of 120,000, molecular weight obtained the poly-aniline constituent like the example 1, except that [all] molecular weight used the polystyrene sulfonate ammonium of 10,000. The dispersibility of the 1wt% water variance liquid of a constituent was poor, and it has not passed the filter paper of NO.5B.

[0033] Example of comparison 3 aniline 10g (0.108 mols), 15g (0.148 mols) of concentrated hydrochloric acids, After adding 100ml of water to polyvinyl alcohol (DIN capo bar [by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.] B-17, degrees 87-89 of saponification) 5g, and dodecylbenzene sulfonic-acid sodium 0.01g, the aqueous solution which melted

29g (0.107 mols) of a ferric chloride and 6 monohydrates in 30ml of water -- a room temperature -- for 30 minutes -- being dropped -- further -- the blinding was carried out although it filtered using the filter paper of NO.5B immediately after [which is written for 2 hours] **ing the poly-aniline constituent which sedimented after 30 minutes and on the filter paper -- acetone 450ml -- it put into inside, and after carrying out a decantation, by acetone 200ml, it washed twice and the vacuum drying was carried out the ** exception 99g of water was added to 1g of the obtained constituents, and although it wrote on the 1st and it **ed, it did not distribute in water at all.
[0034]

[Translation done.]

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] In this invention, the poly-aniline constituent of water dispersibility can be obtained by the easy method of adding and carrying out the oxidation polymerization of the oxidizer into the aqueous solution in which an aniline salt and molecular weight contain 50,000 or more polystyrene sulfonate salts, while maintaining pH at the domain of 2 or 5. The poly-aniline constituent of this invention has a small particle diameter, and the water variance liquid is excellent in dispersibility and a stability with the passage of time, and is excellent in molding and workability. Moreover, an insulating base material can be electric-conduction-ized by easy technique, such as an application and immersing. From the case where polystyrene sulfonate etc. is furthermore used as a dopant, since pH of water variance liquid is near neutral, there is no fear of cauterization, such as a metal.

[Translation done.]